UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences

PAR

M. ALEXANDRE ROUSTCHINSKY

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les phénols et leurs éthers.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 7 Juillet 1911 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs { *MM. GUYOT. WAHL*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1911

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences

PAR

M. ALEXANDRE ROUSTCHINSKY

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les phénols et leurs éthers.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 7 Juillet 1911 devant la Commission d'examen.

ACAD. LIGO. BAT. BIBL.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs : *MM. GUYOT. WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1911

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0018

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ❀.

Assesseur

M. PETIT, ✲ I ❀, ⛭.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ❀, C ⛭.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C✲, I ❀, C⛭ ; FRIANT, ✲, I ❀ ; HALLER, O✲, I ❀ ; BLONDLOT, O ✲, I ❀ ; CARTAN, ✲, I ❀ ; BLAISE, I ❀.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ❀.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ❀, ⛭.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ❀.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ❀.	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ❀	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ❀	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ❀	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ❀.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ❀, ⛭	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ❀.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ❀	*Géologie.*
	MINGUIN, I ❀, ⛭	*Chimie.*
	GUTTON, I ❀	*Physique.*
	ROTHÉ, I ❀	*Physique.*
	GRIGNARD, I ❀.	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ❀.	*Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.*
	WAHL, A ❀.	*Chimie industrielle.*
	HUSSON, A ❀	*Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ❀.	*Botanique.*
	BOUIN, I ❀, ⛭	*Zoologie appliquée.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, I ❀	*Electrotechnique.*
	REBOUL, A ❀.	*Physique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, A ❀.	*Laboratoire de Mécanique appliquée.*
	WENCELIUS..	*Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargé d'un cours complémentaire

M.	MARSAL, I ❀.	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ❀.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

Monsieur A. Guyot

Professeur a la Faculté des Sciences de Nancy

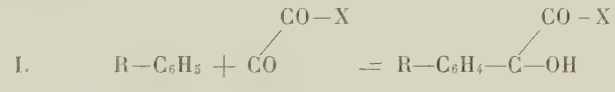
Hommage de profonde reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

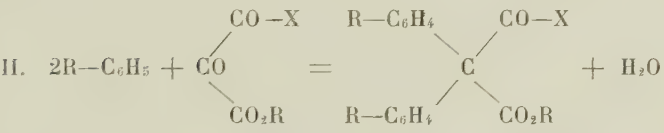
Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les phénols et leurs éthers.

INTRODUCTION

Les éthers α-β-dicétoniques et les éthers mésoxaliques jouissent de la propriété intéressante de fixer, selon les conditions, une ou deux molécules d'un hydrocarbure, d'une amine aromatique, ou d'un phénol pour donner naissance à des composés répondant aux formules générales suivantes :



I. $R-C_6H_5 + CO(CO-X)(CO_2R) = R-C_6H_4-C(CO-X)(CO_2R)-OH$



II. $2R-C_6H_5 + CO(CO-X)(CO_2R) = C(R-C_6H_4)(R-C_6H_4)(CO-X)(CO_2R) + H_2O$

dans lesquelles x marque la place d'un radical alcoyle, ou aryle, ou encore du complexe — OR.

Les conditions dans lesquelles s'effectuent les condensations sont identiques pour tous les éthers cétoniques, mais varient avec la nature chimique de la molécule aromatique : les hydrocarbures se condensent en présence d'acide sulfurique concentré, les amines au sein de l'acide acétique cristallisable et les phénols dans le même milieu, mais seulement en présence de chlorure de zinc anhydre.

Cette facilité de condensation a été signalée par M. Guyot (1) qui a montré que, grâce à leur remarquable

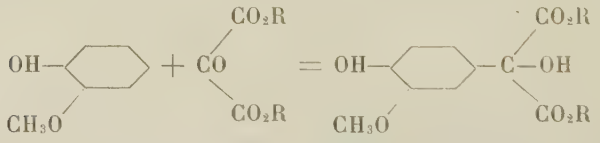
(1) Guyot. *C. R.* t. 149 p 788; 1909.

plasticité, ces molécules peuvent servir de point de départ pour la préparation d'un grand nombre d'acides phénylglycoliques, d'acides phénylglyoxyliques et d'aldéhydes aromatiques.

Tandis que les éthers α-β-dicétoniques sont jusqu'ici d'une rareté relative, les éthers mésoxaliques sont beaucoup plus accessibles ; or les produits de condensation qu'ils forment présentent une grande analogie avec ceux que donnent les éthers α-β-dicétoniques et conduisent finalement aux mêmes résultats, ce qui permet de remplacer avantageusement ces derniers composés par les éthers mésoxaliques.

On connaît actuellement un nombre assez grand de produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les hydrocarbures et les amines aromatiques, parmi les plus intéressants d'entre eux nous citerons les éthers phényltartroniques alcoylés ou amidés. L'étude de ces produits fait l'objet des travaux de MM. Guyot, Michel et Esteva (1).

Mais dans la série des éthers oxyphényltartroniques un seul terme était connu ; l'éther 4 oxy-3 méthoxyphényltartronique préparé par MM. Guyot et Gry (2), par condensation des éthers mésoxaliques avec le gaïacol :



Dans le travail présent nous avons entrepris l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec divers phénols et leurs éthers, et de leur transformation en acides oxyphénylglyoxyliques et en aldéhydes correspondantes.

Mais comme nous venons de le voir, la condensation des éthers mésoxaliques avec les différentes molécules aromatiques (hydrocarbures, amines, phénols) s'effectue en deux phases distinctes, en donnant tout d'abord naissance à

(1) Guyot et Michel. *C. R.* t. 148 p. 229 ; 1909. — Guyot et Esteva. *C. R.* t. 148 p. 564 ; 1909.

(2) Guyot et Gry. *C. R.* t. 149 p. 928 ; 1909.

un éther phénylartronique substitué (I) et ensuite à un éther diphénylmalonique substitué résultant d'une condensation plus profonde (II). Il est facile de limiter la réaction à la formation du premier terme seul ou de la pousser plus loin.

Lors de la condensation du gaïacol, MM. Guyot et Gry (1) ont remarqué que le dérivé bisubstitué devient le terme principal de la condensation dès que la température dépasse 80°. Nous avons limité nos recherches à l'étude des produits de condensation primaires : éthers oxyphénylartroniques, et ces derniers ont été préparés dans des conditions telles que nous n'avons jamais eu l'occasion d'observer la formation d'éthers diphénylmaloniques.

Le mode opératoire que nous avons employé pour effectuer nos condensations est celui indiqué par MM. Guyot et Gry, avec cette différence que nous préférons employer plus de chlorure de zinc : 60 gr. de $ZnCl_2$ anhydre pour 100 gr. d'acide acétique cristallisable dans le cas des phénols non éthérifiés, et 80 gr. lorsqu'il s'agit de condenser un éther oxyde phénolique.

Dans la plupart des cas nous avons opéré à froid.

L'acide acétique, comme nous l'avons constaté, n'est pas indispensable pour provoquer la condensation et peut être remplacé par l'éther anhydre où, comme on le sait, le chlorure de zinc anhydre est également soluble. Toutefois nous préférons l'emploi de l'acide acétique qui dissout plus de chlorure de zinc et simplifie la manipulation.

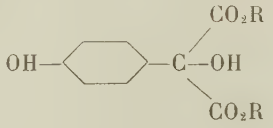
Dans ces conditions nous avons condensé les mésoxalates de méthyle et d'éthyle avec :

le phénol ordinaire
l'o-crésol
le m-crésol
le p-crésol
le guæthol
le phénétol
et le β-naphtol.

---

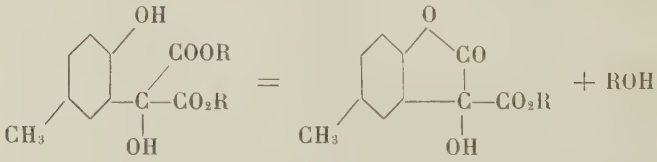
(1) Guyot et Gry. *Soc. d'Encourag.* décembre 1909 p. 681.

La condensation s'effectue toujours en para vis-à-vis de l'hydroxyle phénolique en donnant naissance à un éther 4 oxyphényltartronique du type :



Si la position para est occupée la condensation ne se produit pas ou s'effectue en ortho vis-à-vis de l'hydroxyle ; mais dans ce dernier cas au lieu d'obtenir l'éther 2 oxyphényltartronique correspondant, on obtient un composé dont la formule centésimale diffère de celle de l'éther précédent par une molécule d'alcool en moins.

C'est ainsi que nous n'avons pas réussi dans les conditions énoncées ci-dessus à obtenir le produit de condensation avec l'hydroquinone, tandis que le p-crésol nous a fourni un corps parfaitement cristallisé qui, soumis à l'analyse, nous a donné des chiffres concordant avec la formule de l'éther 2 céto-3 oxy-5 méthyl-coumarane-3-carbonique dérivant de l'éther 2oxy-5méthylphényltartronique par élimination d'une molécule d'alcool, d'après l'équation :



Nous avons observé le même phénomène lors de la condensation des éthers mésoxaliques avec le β-naphtol : l'éther 2 oxy-naphtyltartronique formé fait place immédiatement au dérivé du β-naphto-α-furfurane, et comme on opère en milieu acétique cette mise en liberté d'alcool se manifeste par une forte odeur d'éther acétique.

Ce phénomène n'a jamais été observé dans les autres cas ; cela prouve que la fixation d'une molécule d'éther mésoxalique sur le noyau précède l'élimination d'une molécule d'alcool.

La transformation de l'éther 2 céto-3 oxy-5 méthyl-coumarane-3 carbonique en acide 2 oxy-5 méthylphénylglyoxy-

lique effectuée dans les mêmes conditions que la transformation de tous les autres éthers oxyphénylartroniques ne laisse pas de doute sur sa constitution.

Il n'en est pas de même dans le cas du β naphtol.

Les produits de sa condensation avec les éthers mésoxaliques saponifiés par la potasse aqueuse régénèrent du β-naphtol. Il est très vraisemblable que dans ce cas le radical tartronique placé en α subit une altération profonde et se détache du noyau naphtalénique.

Rappelons à ce sujet que l'acide 2 oxy-1-naphtoïque se décompose par ébullition dans l'eau en β-naphtol et acide carbonique.

Dans notre cas la réaction est très complexe et cette décomposition est accompagnée de la formation d'acide 2 oxy-naphtyl-1-glyoxylique, ce qui prouve qu'il se produit une oxydation simultanée.

Mais nous n'avons pas obtenu ce dernier acide à l'état libre : lorsqu'on tente de l'isoler, on obtient sa lactone.

A l'exception de ce cas anormal tous les éthers oxyphénylartroniques se laissent transformer en acides oxyphénylglyoxyliques et aldéhydes correspondantes lorsqu'on leur applique le processus de réactions qui à permis à MM. Guyot et Gry (1) de passer de l'éther 4 oxy-3 méthoxy-phénylartronique à l'acide 4 oxy-3 méthoxy-phénylglyoxylique. Nous aurons l'occasion de parler de ces transformations dans la seconde partie de nos recherches et de rectifier une erreur qui a glissé dans la communication récente des auteurs précédents. Le travail présent est divisé en deux parties principales :

I. Condensation des éthers mésoxaliques avec divers phénols et leurs éthers.

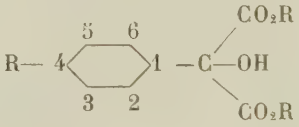
II. Transformation des éthers oxyphénylartroniques en acides oxyphénylglyoxyliques.

Nous avons décrit le cas anormal du β-naphtol dans un chapitre spécial.

(1) Guyot et Gry. *C. R.* t. 149 p. 928 ; 1909, et *Bul. Soc. Chim.* t. 7 p. 903 ; 1910.

Nomenclature. — La nomenclature de nos éthers oxyphényltartroniques ne présente rien de particulier.

Tous peuvent en effet être considérés comme dérivant du schéma général suivant :

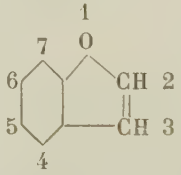


Il n'en est pas de même dans le cas des produits de condensation du p-crésol et du β-naphtol.

Nous avons vu plus haut que la lactonisation qui suit immédiatement l'union des composants conduit à la formation de produits renfermant dans leur molécule un noyau dihydrofurfuranique.

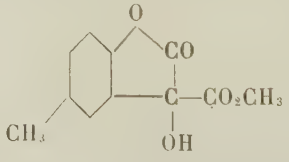
Plusieurs nomenclatures ont été proposées pour dénommer de tels produits ; nous avons employé celle mentionnée dans la table des matières des « Berichte » de 1910 (1) qui a été admise par la plupart des chimistes.

Dans cette dernière on trouve décrit sous le nom de coumarone le composé suivant :



et sous le nom de coumarane son 2-3-dihydrure.

Notre produit de condensation du p-crésol dérivant de ce dernier composé :

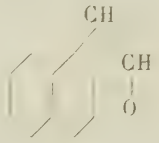


s'appelera donc ; 2 céto-3 oxy-5 méthyl-coumarane-3-carbonate de méthyle.

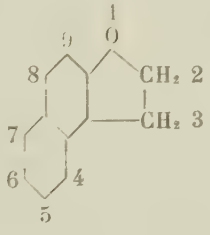
(1) *Berichte.* t. 43 p. 3715 ; 1910.

Nous n'avons trouvé aucune indication dans le même ouvrage en ce qui concerne le produit de condensation du β-naphtol.

Mais en nous inspirant d'une part d'un mémoire de Stœrmer (1) qui décrit sous le nom de β-naphto-α-furfurane le composé suivant :

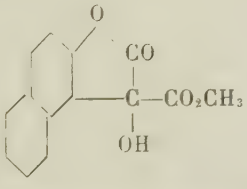


et d'autre part des propositions de nomenclature faites par M. Bouveault dans le deuxième supplément du dictionnaire de Wurtz (2) et de la façon constante de numéroter les noyaux cycliques indiquée dans la table des matières de « Berichte », nous appelerons 2-3-dihydrure de β-naphto-α-furfurane le composé suivant :



et numéroterons les atomes de carbone comme il est indiqué sur cette formule.

Notre produit de condensation du β-naphtol avec le mésoxalate de méthyle :



se nommera donc : 2 céto-3 oxy-β-naphto-2-3 dihydro-α-furfurane-3-carbonate de méthyle.

(1) Stœrmer. *Lieb. Ann.* t. 312 p. 259 ; 1900.
(2) t. 2 p. 1043.

Ce travail nous a été inspiré par M. Guyot. Nous l'avons commencé sous sa direction à l'Université de Besançon et l'avons continué au laboratoire de chimie tinctoriale de la Faculté des Sciences de Nancy. Qu'il nous soit permis de témoigner à M. Guyot l'expression de notre profonde reconnaissance pour les savants conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos modestes recherches.

PREMIÈRE PARTIE

Condensation des éthers mésoxaliques avec divers phénols.

Préparation des éthers oxyphénylartroniques

Dans les condensations que nous allons décrire, nous avons employé la méthode suivante : on prépare d'abord une dissolution de 300 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 500 gr. d'acide acétique cristallisable ; on ajoute à cette liqueur encore chaude une molécule gramme d'éther mésoxalique ; lorsque la dissolution est complète, on refroidit le liquide et l'additionne d'une molécule gramme du phénol à condenser.

La condensation s'effectue à froid et généralement après 15 ou 20 jours, la moitié ou les trois quarts des composants sont déjà entrés en réaction. On peut faciliter la condensation en chauffant le mélange dans un bain d'eau à 60° pendant quelques heures ; mais dans ce cas le rendement s'abaisse par suite de la formation de résines accompagnant le produit cherché et aussi grâce à une saponification partielle de l'éther mésoxalique, suivie d'une destruction de la molécule.

Dans ces conditions les éthers oxydes phénoliques ne donnent pas de bons rendements, mais si l'on porte la pro

portion de chlorure de zinc anhydre à 400 gr au lieu de 300 gr. pour 500 gr. d'acide acétique cristallisable, la condensation se produit presque intégralement ; mais dans ce cas il est absolument nécessaire de refroidir la liqueur après avoir dissous l'éther mésoxalique et d'y ajouter seulement l'éther oxyde phénolique. Si cette condition n'est pas réalisée, la réaction peut aller plus loin et donner naissance, à côté du corps cherché, à un composé résultant de l'union de deux molécules du phénol avec une molécule d'éther mésoxalique.

Dans certains cas, celui du p-crésol par exemple, il est préférable de faire la condensation à chaud en employant une solution de 60 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 100 gr. d'acide acétique cristallisable.

De la pureté des matières premières dépendent beaucoup celle des produits de condensation obtenus et aussi les phénomènes de coloration.

Cependant, dans certains cas, même si l'on opère avec des produits très purs, on ne peut éviter de légères colorations. Ces dernières proviennent de l'oxydation des matières premières employées, elles naissent à la surface du liquide et se répandent ensuite dans toute sa masse ; elles sont d'ailleurs insignifiantes et ne gênent en aucune façon.

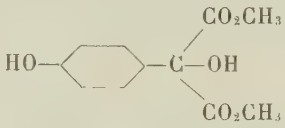
Pour extraire les produits de condensation, on les précipite du liquide acétique par une solution saturée de chlorure de sodium, ou bien on épuise à l'éther après dilution préalable. Le produit obtenu est débarassé ensuite de l'acide acétique et de l'excès du phénol par un courant de vapeur d'eau.

Nous indiquerons à propos de chaque terme le mode opératoire que nous avons suivi.

Les rendements que nous indiquons au cours de ce travail s'appliquent exclusivement au mode opératoire que nous avons employé. Il est sans doute possible de les améliorer en faisant varier convenablement la durée de contact lors de la condensation et la concentration en chlorure de zinc de la liqueur acétique.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le phénol

4 oxy-phénytartronate de méthyle



On dissout au bain-marie, dans un ballon, 90 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 150 gr. d'acide acétique cristallisable ; on agite de temps en temps pour faciliter la dissolution du sel, laquelle est beaucoup plus rapide si l'on a eu soin de pulvériser le chlorure de zinc au préalable. Dans la liqueur encore chaude, on ajoute 50 gr. de mésoxalate de méthyle hydraté, on attend que la dissolution soit complète refroidit le mélange et y ajoute 28 gr. de phénol ordinaire. La liqueur s'échauffe légèrement, on l'abandonne pendant douze jours à la température du laboratoire dans un ballon bouché.

Au bout de ce temps on verse dans le ballon, par petites portions, une solution de carbonate de potassium de façon à neutraliser tout l'acide acétique ; le produit cherché reste en dissolution, on l'extrait par un grand nombre d'épuisements à l'éther. La solution éthérée obtenue, séchée sur Na_2SO_4 et filtrée est évaporée complètement au bain-marie. Le résidu que laisse l'éther est dissous dans le benzène à chaud ; par refroidissement le 4 oxy-phénytartronate de méthyle cristallise en longs prismes transparents, qui s'effleurissent à l'air en perdant du benzène de cristallisation. Ce produit est soluble dans l'eau et l'éther ordinaire, insoluble dans l'éther de pétrole. Nous avons obtenu un rendement de 50% de la théorie en produit pur.

Le produit effleuri fond à 100° ; l'analyse a été faite sur ce même produit.

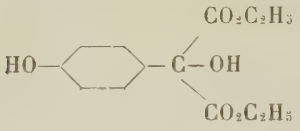
ANALYSE

0gr,1812 de substance ont donné 0gr,3622 de CO_2 et 0gr,0839 de H_2O

	Calculé pour $C_{11}H_{12}O_6 = 240$	Trouvé
C %	55,00	54,82
H %	5,00	5,13

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le phénol

4 oxy-phénylartronate d'éthyle



Proportions employées :

78 gr. de chlorure de zinc dans 130 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate d'éthyle hydraté.

24 gr. de phénol.

Après 20 jours on verse dans la liqueur par petites portions 2-3 litres d'une solution saturée de chlorure de sodium. Le produit formé se sépare sous forme d'un précipité cristallin mêlé d'une huile qui se solidifie d'elle-même après quelque temps ou plus rapidement si l'on refroidit la liqueur. On essore ensuite les cristaux, les lave à l'eau et les dissout dans le benzène. La solution benzènique est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et concentrée ; par refroidissement le produit cristallise en prismes incolores et transparents, fusibles à 78-79°.

La solution acétique obtenue après l'essorage du précipité renferme encore du produit ; on l'épuise 2-3 fois par l'éther et le résidu que laisse l'éther est soumis à un courant de vapeur d'eau. Après une demi-heure d'entraînement l'huile non entraînée est épuisée par l'éther ; la solution éthérée obtenue est lavée au carbonate de sodium (afin d'éliminer les acides qui peuvent prendre naissance par saponification de l'éther 4 oxy phénylartronique), puis séchée sur Na_2SO_4 et filtrée. Elle laisse par évaporation une petite quantité de l'éther en question, qui prend lentement la structure cristalline. L'opération bien conduite donne un rendement en produit pur voisin de 80 % de la théorie.

Le composé est très soluble dans la plupart des solvants organiques, moins dans le benzène et le toluène, et difficilement dans l'eau chaude.

On l'obtient en gros prismes incolores et transparents par cristallisation dans l'alcool à 95°.

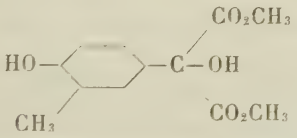
ANALYSE

0gr,1675 de substance ont donné 0gr,3559 de CO_2 et 0gr,0894 de H_2O.

	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_6 = 268$	Trouvé
C %	58,20	57,95
H %	5,97	5,93

Condensation du mésoxalate de méthyle avec l'o-crésol

4 oxy-3 méthyl-phényltartronate de méthyle



Proportions employées :

90 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 150 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate de méthyle hydraté.

32 gr. d'o-crésol.

Le ballon renfermant ce mélange est laissé bien bouché pendant 15 jours à la température du laboratoire. Après ce temps on ajoute à la liqueur son volume d'eau et épuise deux fois par l'éther ; on obtient une solution éthérée qui est séchée, filtrée et évaporée. Le résidu d'évaporation est soumis à un courant de vapeur d'eau ; dès que l'acide acétique et l'o-crésol sont chassés, on épuise le contenu du ballon où s'est fait le traitement par l'éther, lave la solution éthérée obtenue au carbonate de sodium, sèche, décolore au besoin par du noir animal, filtre et concentre. Le produit cristallise de cette solution en prismes incolores et transparents, fusibles à 108°.

Nous avons obtenu cet éther pur avec un rendement voisin de 50 % de la théorie. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans l'éther de pétrole.

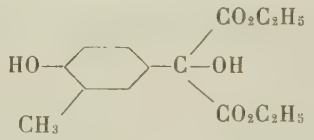
ANALYSE

0gr,3679 de substance ont donné 0gr,7600 de CO_2 et 0gr,1832 de H_2O.

	Calculé pour $C_{12}H_{14}O_6 = 254$	Trouvé
C %	56,69	56,34
H %	5,51	5,53

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec l'o-crésol

4 oxy-3 méthyl-phényltartronate d'éthyle



Proportions employées :

78 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 130 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate d'éthyle hydraté.

28 gr. d'o-crésol.

Après 20 jours de contact, on dilue lentement la liqueur de son volume d'une solution saturée de chlorure de sodium et on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures : on observe une cristallisation abondante. On ajoute alors deux litres d'eau chargée de chlorure de sodium et essore ; les eaux-mères acétiques peuvent être négligées car elles sont à peu près exemptes de produit.

La masse cristalline est lavée à l'eau sur l'essoreuse et on la dissout ensuite dans l'éther. Le solution éthérée obtenue, lavée au carbonate de sodium, séchée, filtrée, est concentrée, puis additionnée d'éther de pétrole. Le 4 oxy-3 méthyle-phényltartronate d'éthyle cristallise de cette solution en gros prismes incolores et transparents, fondant à 93°.

Soluble dans la plupart des solvants organiques, insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Le rendement en produit pur est de 70 % de la théorie.

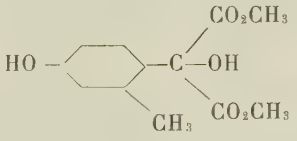
ANALYSE

0gr,2903 de substance ont donné 0gr,6309 de CO_2 et 0gr,1693 de H_2O.

	Calculé pour $C_{14}H_{18}O_6 = 282$	Trouvé
C %	59,57	59,21
H %	6,38	6,47

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le m-crésol

4 oxy-2 méthyl-phényltartronate de méthyle



Proportions employées :

90 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 150 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate de méthyle.

32 gr. de m-crésol.

Au bout de 15 jours on additionne la liqueur de son volume d'eau et extrait le produit de condensation par un grand nombre d'épuisements à l'éther (le produit cherché est assez difficilement soluble dans l'éther, mais sa solubilité est augmentée par l'acide acétique qui passe dans le dissolvant). La solution éthérée obtenue est séchée sur Na_2SO_4 et filtrée ; l'éther est ensuite chassé par distillation et le résidu obtenu est soumis à un courant de vapeur d'eau.

Il reste dans le ballon où s'est fait le traitement le 4 oxy-2 méthyl-phényltartronate de méthyle en dissolution dans l'eau, la liqueur est légèrement colorée ; on l'agite avec du noir animal, filtre et concentre ; par refroidissement le produit cristallise en prismes fusibles à 145°.

Il est assez soluble dans l'alcool méthylique, difficilement dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, le benzène et le toluène ; très soluble dans l'eau.

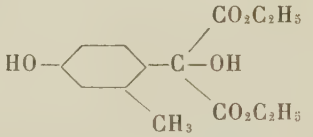
ANALYSE

0gr,2778 de substance ont donné 0gr,5759 de CO_2 et 0gr,1413 de H_2O.

	Calculé pour $C_{12}H_{14}O_6 = 254$	Trouvé
C %	56,69	56,54
H %	5,51	5,65

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le m-crésol

4 oxy-2 méthyl-phénytartronate d'éthyle



Proportions employées :

78 gr. de chlorure de zinc anhydre et 130 gr d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate d'éthyle hydraté.

28 gr. de m-crésol.

Après 7-8 jours de contact on observe généralement un dépôt cristallin du produit de condensation. 20 jours après l'opération, on ajoute au liquide 2-3 litres d'eau chargée de chlorure de sodium et procède de la même façon que dans le cas de la condensation du phénol avec le mésoxalate d'éthyle.

On purifie le 4 oxy-2 méthyl-phénytartronate d'éthyle par cristallisation dans l'eau ; 100 gr. de ce liquide dissolvent à l'ébullition 3 gr. du produit, lequel se dépose intégralement par refroidissement. Cristaux blancs, fondant à 126°.

Le rendement en produit pur est de 50 % dans la théorie.

Soluble dans la plupart des dissolvants organiques.

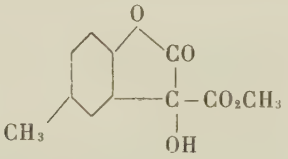
ANALYSE

0gr,1775 de substance ont donné 0gr,3865 de CO_2 et 0gr,1061 de H_2O.

	Calculé pour $C_{14}H_{18}O_6 = 282$	Trouvé
C %	59,57	59,37
H %	6,38	6,64

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le p-crésol

2 céto-3 oxy-5 méthyl-coumarane-3-carbonate de méthyle



Le mode opératoire est un peu différent dans ce cas.

Proportions employées :

36 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 60 gr. d'acide acétique cristallisable.

20 gr. de mésoxalate de méthyle.

13 gr. de p-crésol.

Le ballon renfermant ce mélange est chauffé pendant 6 heures dans un bain d'eau à 60°. On ajoute au liquide après refroidissement son volume d'eau (on observe une forte odeur d'acétate de méthyle), et épuise ensuite à l'éther. La solution éthérée obtenue est lavée au carbonate de sodium jusqu'à réaction neutre, puis séchée et filtrée. On chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide. Pour cette dernière opération on plonge le rectificateur renfermant le produit, dans un bain d'huile que l'on chauffe progressivement sans dépasser 130° (une température plus élevée altère le produit). Les produits de tête passent entre 100-110° sous 20-25 m/m Ce qui reste dans le rectificateur constitue le produit de condensation ; ce dernier est repris par l'éther. La solution éthérée, qui est toujours colorée, est agitée avec du noir

animal, séchée, filtrée et concentrée. Par addition d'éther de pétrole, le produit cherché cristallise sous forme de prismes incolores et transparents, fusibles à 102-103°

ANALYSE

0gr,2968 de substance ont donné 0gr,6464 de CO_2 et 0gr,1226 de H_2O.

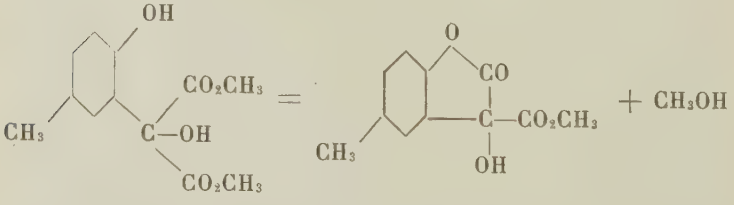
Les chiffres obtenus dans cette analyse ne concordent pas avec la formule de l'éther 2 oxy-5 méthyl-phényltartronique : $C_{12}H_{14}O_6 = 254$ à laquelle correspondent les pourcentages suivants : C % — 56,69 ; H % — 5,51.

Mais ils répondent exactement à la formule de la lactone correspondante :

	Calculé pour $C_{11}H_{10}O_5 = 222$	Trouvé
C %	59,45	59,40
H %	4,50	4,59

Ce composé s'altère avec le temps, jaunit et se résinifie. Cette altération se produit même dans un flacon bien bouché. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques, insoluble dans l'éther de pétrole.

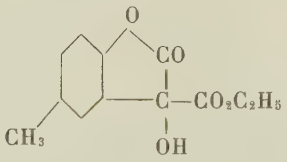
Remarque. — On ne saisit pas dans ce cas le terme normal de la condensation : l'éther tartronique prévu, mais on obtient immédiatement l'éther interne, qui prend naissance d'après l'équation :



Ce composé, d'après l'analyse, diffère de l'éther tartronique correspondant par une molécule d'alcool en moins. Cette cyclisation est instantanée et se manifeste pratiquement par une forte odeur d'éther acétique.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le p-crésol

2 céto-3 oxy-5 méthyl-coumarane-3-carbonate d'éthyle



Proportions employées :

31 gr. de chlorure de zinc anhydre et 52 gr. d'acide acétique cristallisable.

20 gr. de mésoxalate d'éthyle hydratée.

11 gr. de p-crésol.

On opère exactement comme dans le cas précédent.

Le produit se purifie par cristallisation dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole.

Longs prismes transparents et incolores, fusibles à 102-103° c'est-à-dire au même point que l'homologue inférieur précédemment cité. Comme ce dernier il se résinifie et jaunit à la longue. Le rendement observé atteint 40% de la théorie en produit pur.

ANALYSE

0gr,1981 de substance ont donné 0gr,4442 de CO_2 et 0gr,0905 de H_2O.

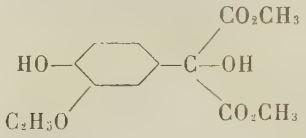
Calculé pour l'éther 2 oxy-5 méthyl-phénytartronique : $C_{14}H_{18}O_6$ = 282, C % 59,57; H % 6,38.

	Calculé pour $C_{12}H_{12}O_5$ = 236	Trouvé
C %	61,01	61,15
H %	5,08	5,07

Remarque. — Comme dans le cas précédent on n'obtient pas l'éther tartronique théoriquement prévu, mais sa lactone. La cyclisation est également instantanée et on observe encore, lors de la dilution du liquide acétique, l'odeur d'acétate d'éthyle.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le guætol (1)

4 oxy-3 éthoxy-phényltartronate de méthyle



Proportions employées :

90 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 150 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate de méthyle hydraté.

42 gr. de guæthol.

Après 20 jours de contact à la température ordinaire on étend la solution acétique de 2-3 litres d'eau chargée de chlorure de sodium. Le précipité cristallin formé est essoré et lavé à l'eau. On le dissout dans l'éther et la solution éthérée obtenue est lavée au carbonate de sodium, séchée, décolorée au besoin avec du noir animal, filtrée et concentrée. Par addition d'éther de pétrole on obtient le produit cherché sous forme de prismes transparents et incolores, fusibles à 93°. Le liquide essoré est épuisé par l'éther et le résidu d'évaporisation de la solution obtenue est soumis à un courant de vapeur d'eau. Le liquide aqueux restant est décoloré avec du noir animal et filtré à chaud ; par refroidissement le 4 oxy-3 éthoxy-phényltartronate de méthyle cristallise. Le rendement total en produit pur a été de 60% du rendement théorique. Assez soluble dans l'eau bouillante.

ANALYSE

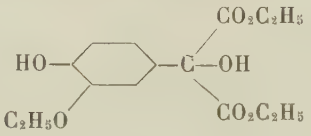
0gr,2793 de substance ont donné 0gr,5599 de CO_2 et 0gr,1470 de H_2O.

	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_7 = 284$	Trouvé
C %	54,92	54,67
H %	5,63	5,84

(1) Le guæthol, ou éther monoéthylique de la pyrocatéchine, qui nous a servi dans ces condensations a été préparé par la méthode classique d'obtention des éthers oxydes phénoliques : action de l'iodure d'éthyle sur la solution aqueuse du sel monopotassique de la pyrocatéchine.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le guæthol

4 oxy-3 éthoxy-phényltartronate d'éthyle



Proportions employées :

78 gr. de chlorure de zinc anhydre et 130 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate d'éthyle hydraté.

35 gr. de guæthol.

Après 10 jours on étend la liqueur avec 2-3 litres d'eau saturée de chlorure de sodium. Le produit de condensation qui se sépare sous forme d'huile ne tarde pas à prendre la structure cristalline. On l'essore, le lave à l'eau et le dissout dans l'éther. La solution éthérée est lavée au carbonate de soude, séchée, décolorée au noir animal, filtrée et concentrée. Par addition d'éther de pétrole on obtient le produit en question, cristallisé en feuillets nacrés incolores, fondant à 66°.

Rendement de l'opération 52 % de la théorie en produit pur.

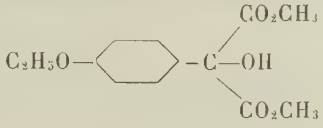
ANALYSE

0gr,2623 de substance ont donné 0gr,5545 de CO_2 et 0gr,1551 de H_2O.

	Calculé pour $C_{15}H_{20}O_7 = 312$	Trouvé
C %	57,69	57,65
H %	6,41	6,57

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le phénétol

4 éthoxy-phényltartronate de méthyle



Proportions employées :

120 gr. de chlorure de zinc anhydre et 150 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate de méthyle hydraté.

37 gr. de phénétol.

On abandonne le tout pendant 15 jours, puis on étend d'eau et essore le précipité blanc cristallin qui s'est formé ; on le lave plusieurs fois à l'eau et le sèche. Rendement 80% de la théorie.

Le liquide filtré renferme encore une petite quantité du produit de condensation, mais beaucoup moins pur. On l'extrait par une série des manipulations analogues à celles effectuées dans les préparations antérieures.

Ce produit se purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique.

Prismes incolores et transparents fusibles à 114°.

ANALYSE

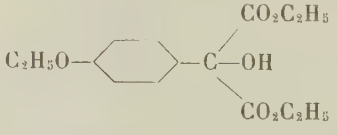
0gr,2811 de substance ont donné 0gr,5966 de CO_2 et 0gr,1509 de H_2O.

	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_6 = 268$	Trouvé
C %	58,20	57,87
H %	5,97	5,96

Ce produit a été préparé par M. Esteva (1) comme premier terme de la condensation du mésoxalate de méthyle avec le phénétol en présence de H_2SO_4 concentré.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le phénétol

4 éthoxy-phényltartronate d'éthyle



(1) Esteva. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, décembre 1910 p. 42.

Proportions employées :

104 gr. de chlorure de zinc anhydre et 130 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate d'éthyle.

31 gr. de phénétol

Après 15 jours de contact, on étend le liquide de son volume d'eau ; le produit de condensation se précipite sous forme d'huile ; on l'extrait par l'éther.

La solution éthérée obtenue est séchée sur Na_2SO_4 et filtrée, On chasse l'éther par distillation et l'on soumet l'huile résiduaire à un courant de vapeur d'eau. Après ce traitement, l'huile se prend en une masse cristalline par refroidissement.

Rendement : 80% de la théorie en produit brut.

Ce composé se purifie par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ; lamelles incolores fondant à 38-39°.

ANALYSE

0gr,2132 de substance ont donné 0gr,4733 de CO_2 et 0gr,1340 de H_2O.

	Calculé pour $C_{15}H_{20}O_6 = 296$	Trouvé
C %	60,81	60,54
H %	6,75	6,98

Cet éther a été préparé par M. Esteva (1) comme premier terme de la condensation de mésoxalate d'éthyle avec le phénétol en présence de H_2SO_4 concentré.

(1) Esteva. loc. cit.

DEUXIÈME PARTIE

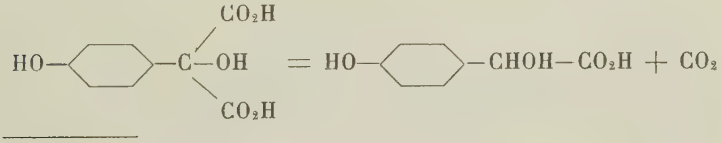
Transformation des éthers oxyphénytartroniques en acides oxyphénylglyoxyliques.

Action des alcalis caustiques sur les éthers oxyphénytartroniques.

Tous nos éthers oxyphénytartroniques se dissolvent facilement dans la potasse aqueuse avec dégagement de chaleur et sont très rapidement saponifiés. Les sels alcalins qui résultent de cette saponification sont généralement très solubles dans l'eau et ne sont pas décomposés par l'acide acétique. Si l'on acidule par un acide minéral les solutions aqueuses bien refroidies de ces sels, les acides oxyphénytartroniques mis en liberté restent en solution, vu leur grande solubilité dans l'eau.

Mais si l'on ne prend pas la précaution de bien refroidir les solutions aqueuses des sels précédents et si on laisse la température s'élever lors de l'addition d'acide minéral, on observe un faible dégagement gazeux qui devient abondant si l'on chauffe les liqueurs au bain-marie.

Ce dégagement gazeux correspond à la transformation en acides oxyphénylglycoliques (1) des acides oxyphénytartroniques, comme l'indique la réaction suivante :



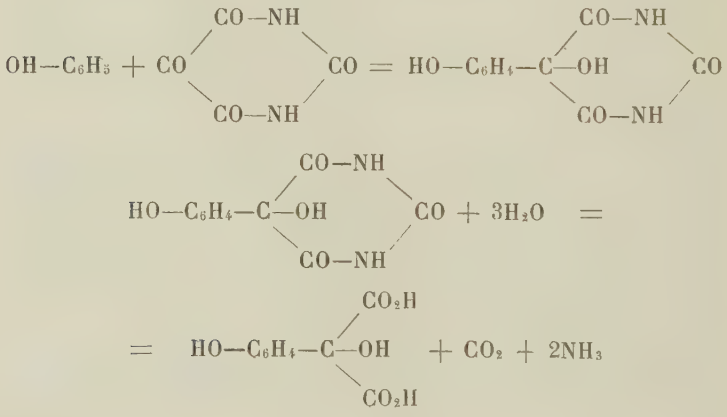
(1) Guyot et Gry. *Bull. Soc. Chim.* t. 7 p. 906 ; 1910.

Tous nos acides oxyphényltartroniques sont également instables et notre observation est d'accord avec celle de MM. Esteva et Michel (1) qui ont dû renoncer à isoler leurs acides phényltartroniques purs.

En raison de cette instabilité générale nous n'avons pas cru devoir faire l'étude de ces acides.

Mais pour établir la constitution de nos éthers oxyphényltartroniques, nous avons suivi la voie qui a permis à MM. Guyot et Gry de passer de l'acide 4 oxy-3 méthoxyphényltartronique sans l'isoler à l'acide 4 oxy-3 méthoxyphénylglyoxylique. Cette question sera reprise plus loin.

Nous devons dire, en outre, que certains de nos acides oxyphényltartroniques, entr'autres l'acide 4 oxy-phényltartronique et l'acide 2 oxy-5 méthylphényltartronique, ont été isolés, le premier à l'état libre, le second sous forme de sel de potassium, par les auteurs du brevet allemand n° 115.817 (2) qui les obtiennent par saponification des produits de condensation que forme l'alloxane avec le phénol et le p-crésol.



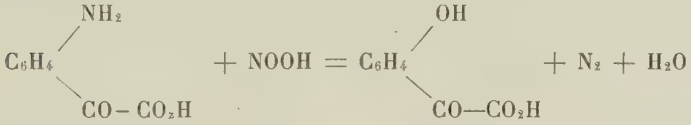
(1) Michel. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy. février 1911 p. 25. — Esteva. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy. décembre 1910 p. 54. Les analyses faites par M. Esteva sur ces derniers produits donnent des chiffres qui correspondent plutôt à la formule des acides phénylglycoliques qu'à celle des acides phenyltartroniques correspondants.

(2) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation.* t. 6 p. 165 ; 1900-1902.

Ajoutons que ces auteurs ont observé que le point de fusion de l'acide 4 oxy-phénytartronique est en même temps un point de décomposition.

Oxydation des acides oxyphényltartroniques.

Le premier représentant des acides oxyphénylglyoxyliques : l'acide 2 oxy-phénylglyoxylique a été préparé synthétiquement par MM. A. Baeyer et Fritsch (1), par diazotation de l'isatine saponifiée :



C'est à Bouveault (2) que l'on doit la réalisation de la première synthèse générale de ces acides. En dehors de son mémoire paru en 1897, on ne trouve en effet aucun travail relatif à ce sujet et qui ne s'applique pas à des cas tout à fait particuliers.

Cette méthode consiste à faire agir les éthers chloroxaliques sur les éthers picriques des phénols en présence de chlorure d'aluminium.

$$(NO_2)_3—C_6H_2—O—C_6H_5 + Cl—CO—CO_2R =$$
$$= (NO_2)_3—C_6H_2—O—C_6H_4—CO—CO_2R + HCl$$

Les éthers ainsi obtenus se laissent saponifier facilement en acides oxyphénylglyoxyliques :

$$(NO_2)_3—C_6H_2—O—C_6H_4—CO—CO_2R + 2H_2O =$$
$$= OH—C_6H_4—CO—CO_2H + (NO_2)_3—C_6H_2—OH + R—OH$$

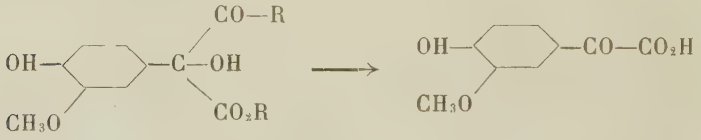
Mais la méthode proposée par ce savant présente des inconvénients car l'éthérification de la fonction phénol par un radical picryle en atténue la faculté d'orientation qui s'efface vis-à-vis de celle de la fonction éther oxyde dans les molécules qui renferment les deux fonctions. C'est ainsi

(1) A. Baeyer et Fritsch. *Ber.* t. 17 p. 973 ; 1884.
(2) Bouveault. *Bull. Soc. Chim.* t. 17 p. 947 ; 1897.

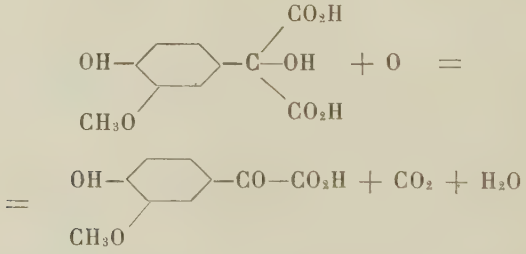
qu'en condensant le chlorure d'éthyloxalyle avec l'éther picrique du gaïacol, Bouveault a obtenu l'acide 4 méthoxy-3 oxy-phénylglyoxylique au lieu de l'acide isomère 4 oxy-3 méthoxy-phénylglyoxylique qu'il avait en vue.

En 1909 MM. Guyot et Gry (1) ont attiré l'attention sur la facilité avec laquelle les produits de condensation des éthers α-β-dicétoniques et mésoxaliques avec le gaïacol se transforment au contact de certains réactifs en acide vanilloylcarbonique.

Il suffit par exemple de faire bouillir les éthers acidylphénylglycoliques, dérivant de la condensation des éthers α-β dicétoniques avec le gaïacol, avec une solution d'acétate de cuivre pour les transformer intégralement en acide vanilloylcarbonique.



Les éthers oxyphényltartroniques dérivant de la condensation du gaïacol avec les éthers mésoxaliques se transforment avec la même facilité lorsqu'on les oxyde par une solution acide de $CuCl_2$ après les avoir saponifiés :

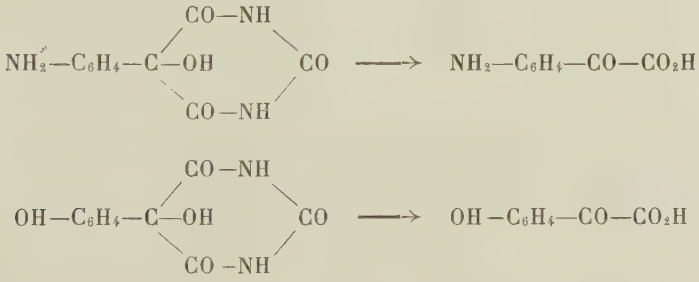


Il était dès lors probable que les produits de condensation des différents phénols avec les éthers α-β-dicétoniques et avec les éthers mésoxaliques se transformeraient de la même façon en acides 4 oxyphénylglyoxyliques et que nous disposions ainsi d'une méthode générale de préparation de ces

(1) Guyot et Gry. *C. R.* t. 149 p. 928 ; 1909.

acides que la méthode de M. Bouveault n'a pas permis de préparer.

La transformation par oxydation des acides phényltartroniques para amidés en acides amidophénylglyoxyliques a déjà été signalée et revendiquée par les auteurs des brevets n° 117.021 et n° 117.168 (1) qui préparent ces acides par saponification des produits de condensation que forme l'alloxane avec les amines aromatiques ; bien que les mêmes auteurs ne font pas mention de l'oxydation des acides oxyphényltartroniques qu'ils obtiennent dans les mêmes conditions à partir de l'alloxane et des phénols (p. 28), on avait tout lieu de supposer que les produits de condensation de l'alloxane avec les amines aromatiques et de l'alloxane avec les phénols se comportent d'une façon similaire dans la série de réactions qui conduisent aux produits d'oxydation définitifs.



Nos expériences ont entièrement confirmé nos prévisions et en nous plaçant dans des conditions convenables que nous préciserons plus loin, nous avons pu transformer tous nos éthers oxyphényltartroniques en acides oxyphénylglyoxyliques.

On sait que pour expliquer le mécanisme de cette oxydation, MM. Guyot et Gry (2) s'appuyant sur cette observation que l'acide 4 oxy-3 méthoxy phénylglycolique oxydé par le

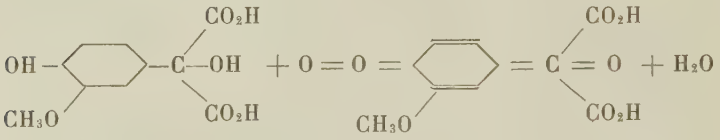
(1) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation*. t. 6 p. 166 168 ; 1900-1902.
(2) Guyot et Gry. *Bull. Soc. Chim.* t. 7 p. 906 ; 1910.

chlorure cuivrique se transforme directement en vanilline :

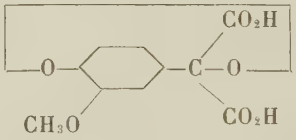
$$(CH_3O)(OH)C_6H_3—CHOH—CO_2H + O =$$

$$= (CH_3O)(OH)C_6H_3—C(=O)H + CO_2 + H_2O$$

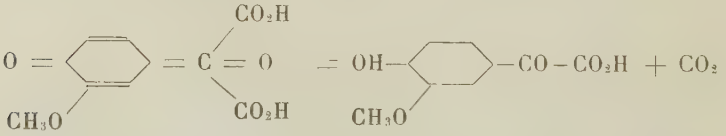
n'admettent pas la formation intermédiaire de l'acide phénylglycolique et font appel à l'existence d'un composé à structure quinonique de formule :



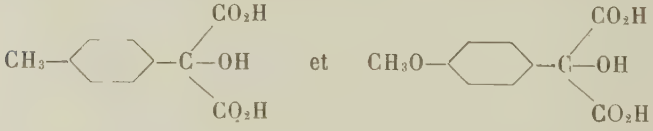
lequel pouvait encore se formuler :



Ce composé, extrêmement instable, perdrait aussitôt une molécule d'anhydride carbonique pour donner naissance à l'acide phénylglyoxylique d'après l'équation :

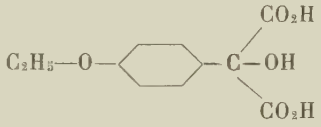


A l'appui de cette interprétation, ils font observer qu'ils ne sont parvenus dans aucun cas à transformer en acide phénylglyoxylique les acides phényltartroniques tels que :



c'est-à-dire incapables de donner naissance à un complexe quinonique.

Si nos expériences personnelles sont entièrement d'accord avec celles de ces auteurs quant à l'impossibilité de transformer les acides phénylglycoliques en acides phénylglyoxyliques par oxydation au moyen de chlorure cuivrique, nous ne saurions admettre l'existence de ces composés intermédiaires à structure quinonique auxquels MM. Guyot et Gry font appel pour expliquer le mécanisme de cette oxydation, car, ainsi que nous le montrerons plus loin, l'acide 4 éthoxyphényltartronique :



qui dérive par saponification de son éther décrit dans la première partie, s'oxyde par le chlorure cuivrique en acide glyoxylique correspondant.

Pour vérifier ce fait, qui est en contradiction avec l'hypothèse de MM. Guyot et Gry, nous avons entrepris l'oxydation de l'acide phényltartronique lui-même, lequel ne peut donner naissance en aucun cas à un composé à structure quinonique ; en nous plaçant dans des conditions convenables, nous avons pu l'oxyder par le même agent en acide phénylglyoxylique et identifier ce dernier. Ajoutons que ce n'est pas là un cas isolé et que nous avons pu transformer dans les mêmes conditions la plupart des acides phényltartroniques incapables de donner naissance par oxydation à un complexe quinonique ; nous avons jugé inutile de décrire ici toutes ces expériences qui s'effectuent dans des conditions identiques et qui conduisent à une série d'acides glyoxyliques bien connus.

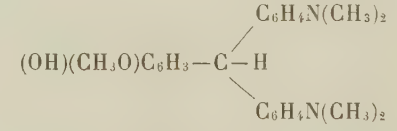
Tous nos acides oxyphénylglyoxyliques sont des acides très puissants et décomposent les chlorures métalliques, avec la base desquels ils peuvent former des sels peu solubles.

Les acides possédant dans leur noyau un hydroxyle libre sont très solubles dans l'eau, les autres le sont difficilement.

Beaucoup d'entre eux attirent avidement l'humidité et cristallisent de leurs solutions dans l'eau et les dissolvants organiques avec de l'eau de cristallisation qu'ils perdent lentement dans le vide sur l'acide sulfurique concentré. Les hydrates fondent plus bas que les acides anhydres correspondants et l'eau de cristallisation semble exercer une influence sur leur coloration.

Nous avons caractérisé ces acides en les transformant en aldéhydes correspondantes par la méthode de M. Bouveault (1), modifiée récemment par MM. Guyot et Gry (2).

Ces auteurs ont trouvé que le procédé proposé par ce savant et qui consiste à chauffer le mélange d'acide oxyphénylglyoxylique et de diméthylaniline jusqu'à 170-180° (à cette température l'acide se décompose en aldéhyde correspondante et anhydride carbonique), a des inconvénients par suite de la formation, à côté de l'aldéhyde cherchée, d'un produit de condensation de cette aldéhyde avec la base que les auteurs ont caractérisé dans le cas de la décomposition de l'acide vanilloylcarbonique comme étant le 4 oxy-3-méthoxy-tétraméthyldiaminotriphénylméthane de Fischer :



Pour éviter la formation de ce produit qui abaisse fatalement le rendement en aldéhyde, les auteurs ont préconisé l'emploi de la diméthylparatoluidine dont l'aptitude réactionnelle est atténuée par la présence du groupement méthyle en para.

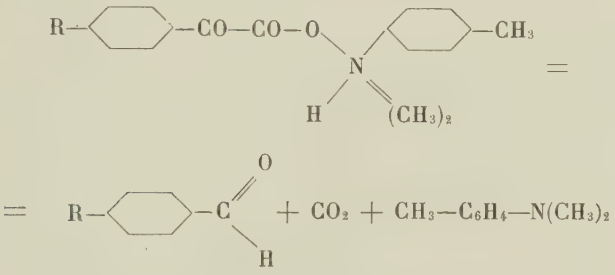
Moins de 3 % de l'amine suffisent pour provoquer la réaction dans le sens voulu, cependant les auteurs conseillent d'employer parties égales d'acide et d'amine pour régulariser la décomposition.

---

(1) Bouveault. *Bull. Soc. Chim.* t. 17 p. 947 ; 1897.
(2) Guyot et Gry. *Bull. Soc. Chim.* t. 7 p. 909 ; 1910.

Nous avons employé cet agent catalytique et presque dans tous les cas il nous a donné des résultats très satisfaisants.

Il est probable que l'action catalytique de l'amine et l'orientation de la réaction dans un sens unique ne sont pas sans relation avec la formation du sel de la base :



Nous n'avons pas cru nécessaire de réserver pour nos aldéhydes une partie spéciale et de les décrire d'une façon détaillée, car toutes sont connues. Nous nous contenterons de mentionner chacune d'elle après avoir décrit l'acide glyoxylique correspondant.

Préparation des acides oxyphénylglyoxyliques. (Oxydation des acides oxyphénylartroniques)

Tous nos acides oxyphénylglyoxyliques ont été préparés de la façon suivante : on dissout l'éther oxyphénylartronique dans un excès d'une solution aqueuse de potasse à 15 %, de façon à neutraliser toutes les fonctions OH de la molécule, et l'on chauffe un quart d'heure au bain-marie pour assurer une saponification complète. On refroidit la solution alcaline et lui ajoute un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Il est essentiel de refroidir convenablemet la liqueur avant l'addition d'acide chlorhydrique, car une élévation de température peut provoquer une décomposition partielle de l'acide oxyphénylartronique en anhydride carbonique et

acide oxyphénylglycolique, lequel ne s'oxyde pas par le chlorure cuivrique en acide oxyphénylglyoxylique, mais en aldéhyde correspondante (p. 32).

A la liqueur acidulée, on ajoute une solution saturée de sulfate de cuivre en quantité triple de celle exigée par la théorie pour provoquer l'oxydation. On chauffe alors le liquide pendant 2-3 heures au bain-marie.

On observe d'abord une coloration verte de la liqueur correspondant à la formation de chlorure cuivrique, puis la teinte du liquide se fonce et on observe un dégagement régulier et abondant de CO_2.

Lorsque tout dégagement a cessé, on refroidit la liqueur, ce qui provoque la cristallisation du chlorure cuivreux formé, on essore et épuise le liquide essoré 4 à 5 fois par l'éther. De nombreux épuisements sont nécessaires, étant donnée la grande solubilité des acides oxyphénylglyoxyliques dans l'eau.

La solution éthérée obtenue, séchée et filtrée, laisse par évaporation l'acide glyoxylique cherché avec un rendement sensiblement quantitatif. Mais l'acide obtenu est souillé par des impuretés, et en particulier par de petites quantités de l'aldéhyde correspondante : une petite portion de l'acide tartronique échappe en effet toujours à l'oxydation, et se transforme successivement en acide glycolique et aldéhyde conformément à l'équation :

$$HO-C_6H_4-C\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} \rightarrow OH-C_6H_4-CHOH-CO_2H \rightarrow OH-C_6H_4-COH$$

On purifie commodément certains acides glyoxyliques en passant par leurs sels de cuivre qui se précipitent à l'état cristallin par simple ébullition des solutions aqueuses de ces acides avec de l'acétate de cuivre.

Nous mentionnerons les détails opératoires lors de la description de chacun de nos acides.

Transformation des acides oxyphénylglyoxyliques en aldéhydes correspondantes.

Le mode opératoire est des plus simples : on chauffe au bain d'huile vers 170-180° parties égales d'acide et de diméthylparatoluidine.

On observe bientôt un dégagement d'anhydride carbonique ; après 20 minutes de chauffe, dès que la réaction est terminée, on reprend la masse refroidie par l'acide chlorhydrique étendu et extrait l'aldéhyde formé par l'éther. L'aldéhyde obtenue est purifiée soit par cristallisation dans l'eau, soit par distillation sous pression réduite.

Le rendement en aldéhyde, généralement très satisfaisant, dépend de la pureté de l'acide employé.

Acide 4 oxy-phénylglyoxylique

Proportions employées :

30 gr. d'éther 4 oxy-phényltartronique.

28 gr. de potasse à 15 %.

95 gr. d'acide chlorhydrique concentré dilué de 95 gr. d'eau.

90 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 270 gr. d'eau.

La liqueur est épuisée à l'éther. On sèche la solution éthérée sur Na_2SO_4 et on dissout ensuite le résidu d'évaporation de cette solution dans l'eau.

On décolore le liquide aqueux avec du noir animal, filtre, concentre et abandonne au refroidissement.

L'acide 4 oxy-phénylglyoxylique cristallise en longues aiguilles soyeuses renfermant de l'eau de cristallisation qui s'élimine sous siccateur à H_2SO_4 concentré.

ANALYSE

0gr,2812 de substance sèche ont donné 0gr,5948 de CO_2 et 0gr,0938 de H_2O.

	Calculé pour $C_8H_6O_4 = 166$	Trouvé
C %	57,83	57,68
H %	3,61	3,70

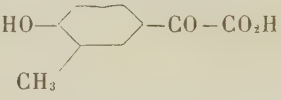
Ses sels sont généralement très solubles dans l'eau à l'exception du sel de plomb.

Cet acide à déjà été préparé par M. Bouveault (1) par condensation du chlorure d'éthyloxalyle avec le picrate de phényle, ainsi que par saponification de l'acide 4 méthoxy-phénylglyoxylique.

Chauffé vers 170-180° avec de la diméthylparatoluidine, l'acide 4 oxy-phénylglyoxylique se décompose en acide carbonique et aldéhyde 4 oxy-benzoïque.

Cette aldéhyde, purifiée par distillation dans le vide, puis recristallisée dans l'eau bouillante, se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 115° et douées d'une odeur agréable.

Acide 4 oxy-3 méthyl-phénylglyoxylique



Proportions employées :

30 gr. d'éther 4 oxy-3 méthyl-phényltartronique.

26 gr. de potasse à 15 %.

85 gr. d'acide chlorhydrique concentré additionné de 85 gr. d'eau.

85 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 255 gr. d'eau.

On retire l'acide glyoxylique en question par épuisement à l'éther et on le purifie en passant par son sel de cuivre.

A cet effet on chauffe sa solution aqueuse avec un excès d'une solution d'acétate de cuivre. On abandonne le liquide à lui-même pendant 24 heures, puis on essore le précipité de 4 oxy-3 méthyl-phénylglyoxylate de cuivre qui s'est formé. Celui-ci est alors transformé en sel alcalin par ébullition avec une solution de carbonate de potasse. On filtre pour séparer les oxydes de cuivre qui ont pris naissance et on libère l'acide organique par addition d'acide chlorydrique au filtratum que l'on épuise ensuite à l'éther.

---

(1) Bouveault. *Bull. Soc. Chim.* t. 17 p. 940 (1897); t. 19 p. 75 (1898).

Le rendement atteint 85 % de la théorie.

Cet acide cristallise mal. Sa solution éthérée additionnée de benzène laisse déposer des cristaux rappelant comme aspect les inflorescences de choux-fleurs. Très soluble dans l'eau.

Il commence à se ramollir à 156° et fond avec une légère décomposition vers 165°.

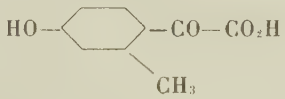
ANALYSE

0gr,2230 de substance sèche ont donné 0gr,4880 de CO_2 et 0gr,0950 de H_2O.

	Calculé pour $C_9H_8O_4 = 180$	Trouvé
C %	60.00	59,68
H %	4,44	4,73

Chauffé avec de la diméthylparatoluidine il se décompose vers 165° en CO_2 et aldéhyde correspondante qui cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 115°.

Acide 4 oxy-2 méthyl-phénylglyoxylique



Proportions employées :

30 gr. d'éther 4 oxy-2 méthyl-phényltartronique.

26 gr. de potasse à 15 %.

85 gr. d'acide chlorhydrique concentré additionné de 85 gr. d'eau.

85 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 255 gr. d'eau.

Cet acide se purifie comme son isomère mentionné précédemment en passant par le sel de cuivre.

Nous avons obtenu un rendement en acide ainsi purifié de 60 % de la théorie. Il est très soluble dans l'eau et la plupart des dissolvants organiques. Le mélange d'éther et de sulfure de carbone le laisse déposer sous forme de tables presque incolores fondant à 160-161°.

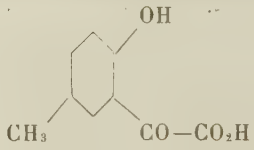
ANALYSE

0gr,2325 de substance sèche ont donné 0gr,5101 de CO_2 et 0gr,0941 de H_2O.

	Calculé pour $C_9H_8O_4 = 180$	Trouvé
C %	60,00	59,87
H %	4.44	4,54

Il se laisse aisément transformer en l'aldéhyde correspondante, laquelle cristallise dans l'eau en feuillets fondant à 110°.

Acide 2 oxy-5 méthyl-phénylglyoxylique



Proportions employées :

30 gr. de 2 céto-3 oxy-5 méthyl coumarane-3-carbonate de méthyle ou d'éthyle.

30 gr. de potasse à 15 %.

100 gr. d'acide chlorhydrique concentré dilué de 100 gr. d'eau.

100 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 300 gr. d'eau.

On retire l'acide en épuisant le liquide à l'éther. La solution éthérée est agitée avec une solution aqueuse de carbonate de potasse. On ajoute dans la solution carbonatique du noir animal, chauffe quelque temps au bain-marie et filtre.

L'acide 2 oxy-5 méthyl-phénylglyoxylique est mis en liberté par l'acide chlorhydrique et extrait ensuite par l'éther.

La solution éthérée est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et concentrée ; par addition d'éther de pétrole le produit cristallise en gros prismes transparents et colorés en jaune-orangé.

Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation qu'ils perdent lentement sous siccateur à H_2SO_4 concentré. Le produit anhydre fond à 109°

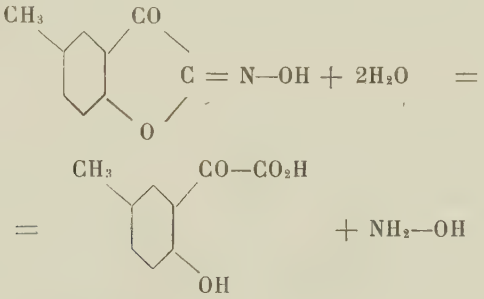
Le rendement en produit pur est de 65 % de la théorie.

ANALYSE

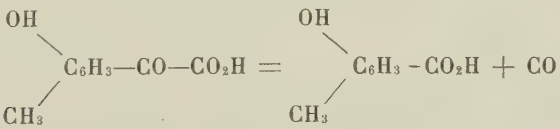
0gr,2318 de substance sèche ont donné 0gr,5078 de CO_2 et 0gr,0972 de H_2O.

	Calculé pour $C_9H_8O_4 = 180$	Trouvé
C %	60,00	59,74
H %	4,44	4,65

Cet acide est connu ; MM. Fries et Finck (1) l'obtiennent par saponification du 4 méthyl 1-isonitroso 2-coumaranone:



Afin de mieux caractériser l'acide 2 oxy-5 méthyl-phénylglyoxylique nous l'avons traité à 100° par l'acide sulfurique concentré ; nous avons observé un dégagement d'oxyde de carbone comme avec la plupart des acides phénylglyoxyliques qui peuvent supporter l'action de l'acide sulfurique concentré, et avons pu isoler, en étendant d'eau la solution sulfurique, l'acide 2 oxy-5 méthyl-benzoïque, que nous avons identifié par son point de fusion : 151°, et par la coloration bleue intense qu'il donne avec $FeCl_3$.



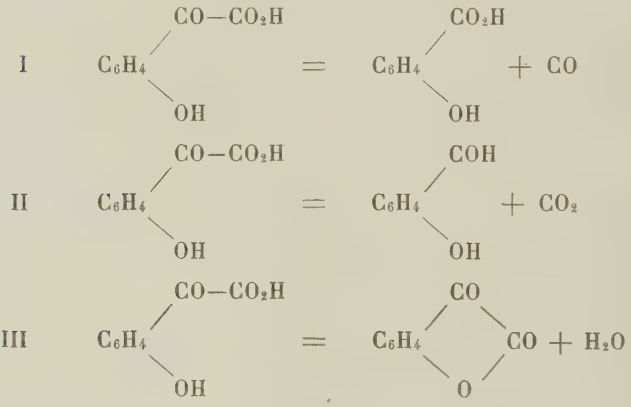
Chauffé avec de la diméthylparatoluidine vers 180° l'acide 2 oxy-5 méthyl-phénylglyoxylique se transforme partiellement par perte de CO_2 en l'aldéhyde correspondante.

(1) Fries et Finck. *Ber.* t. 41 p. 4282 ; 1908.

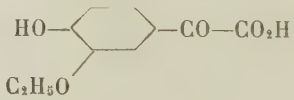
Le mélange provenant de l'opération ci-dessus, repris par l'acide chlorhydrique étendu et épuisé à l'éther, cède à ce dissolvant l'aldéhyde en question mélée d'huiles. On parvient à séparer l'aldéhyde de ces huiles par distillation dans le vide, en recueillant la portion qui passe à 90-95° sous 18 %; ce qui reste dans le rectificateur ne distille pas sans décomposition : nous n'en avons rien retiré de cristallisé.

Dans l'eau alcoolisée l'aldéhyde se dépose sous forme de paillettes nacrées fondant à 55-56° et douées d'une odeur piquante.

Le rendement est très médiocre. Nous croyons pouvoir attribuer la cause du mauvais rendement à la propriété qu'ont les acides phénylglyoxyliques ortho hydroxylés (1) de perdre, sous l'action de la chaleur, non seulement une molécule d'oxyde de carbone (I) et d'anhydride carbonique (II), mais avant tout une molécule d'eau (III), en donnant des produits à structure lactonique.



Acide 4 oxy-3 éthoxy-phénylglyoxylique



(1) Fries. *Ber.* t. 42 p. 234 ; 1909.

Proportions employées :

30 gr. d'éther 4 oxy-3 éthoxy-phényltartronique.

23 gr. de potasse à 15 %.

78 gr. d'acide chlorhydrique concentré, dilué de 78 gr. d'eau.

80 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 240 gr. d'eau.

Après l'oxydation on épuise la liqueur à l'éther. La solution éthérée, évaporée, laisse un résidu qu'on dissout dans l'eau et chauffe avec un excès d'une solution d'acétate de cuivre. Le précipité qui se forme est essoré, lavé, puis décomposé par chauffage avec une solution concentrée de carbonate de potasse. La liqueur alcaline, séparée par filtration des oxydes de cuivre qui ont pris naissance, est acidulée par l'acide chlorhydrique dilué et épuisée par l'éther.

On purifie l'acide ainsi obtenu par cristallisation dans l'eau ou dans le toluène.

Le premier dissolvant le laisse déposer sous forme de longues aiguilles incolores, le second l'abandonne en aiguilles d'un jaune intense.

Cet acide retient de l'eau de cristallisation qu'il perd par dessication sur H_2SO_4 concentré. Le produit anhydre fond à 101-102° et vers 130° commence à se décomposer en dégageant des vapeurs à odeur de vanille.

ANALYSE

0gr,2365 de substance sèche ont donné 0gr,4942 de CO_2 et 0gr,1031 de H_2O.

	Calculé pour $C_{10}H_{10}O_5 = 210$	Trouvé
C %	57,14	56,99
H %	4,76	4,84

Chauffé avec de la diméthylparatoluidine il se décompose vers 160° en dégageant abondamment de l'anhydride carbonique. La réaction se continue en maintenant la température à 165° jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. Si l'on reprend la masse refroidie par l'acide chlorhydrique étendu pour éliminer l'amine et si l'on épuise ensuite à l'éther, on obtient, par évaporation de la solution éthérée,

l'aldéhyde 4 oxy-3 éthoxy-benzoïque. Recristallisé dans l'eau alcoolisée elle se présente sous forme de petites paillettes fondant à 77°,5 et douées d'une odeur agréable de vanille.

Nous avons obtenu un rendement de 70 % de la théorie en produit parfaitement pur.

Il n'a pas encore été fait mention de cette aldéhyde dans la littérature scientifique, mais sa préparation a déjà fait l'objet de différents brevets (1).

Acide 4 éthoxy-phénylglyoxylique

Proportions employées :

30 gr. d'éther 4 éthoxy-phényltartronique.

20 gr. de potasse à 15 %.

68 gr. d'acide chlorhydrique concentré dilué de 68 gr. d'eau.

80 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 240 gr. d'eau.

L'acide en question est peu soluble dans l'eau et, à mesure de sa formation, il se précipite sous forme d'une huile. On épuise la liqueur refroidie par l'éther et la solution éthérée est agitée avec une solution étendue de carbonate de potasse. L'acide passe dans la solution aqueuse et les impuretés qui l'accompagnaient restent dans l'éther. La solution carbonatique est neutralisée par l'acide chlorhydrique et l'acide glyoxylique libéré est extrait par l'éther. On obtient un produit plus pur en acidulant d'abord la solution carbonatique par l'acide acétique et précipitant ensuite l'acide glyoxylique par un excès de chlorure de baryum. Le sel de baryum formé est essoré, lavé à l'eau et à l'alcool ; le rendement en sel de baryum dépasse 85 % de la théorie.

Une seule cristallisation dans l'eau bouillante suffit pour l'obtenir parfaitement pur ; il se présente alors sous forme de paillettes brillantes qui ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

(1) Friedlaender. *Forschritte der Theerfarbenfabrikation*. t. 4. brevets : 81071, 81352, 85196, 90395 ; Schering.

DOSAGE DE BARYUM

Poids de substance : 0gr,2255
Poids de $BaSO_4$: 0gr,1010

	Calculé pour $C_{20}H_{18}O_8Ba = 523,51$	Trouvé
Ba %	26,24	26,35

Ce sel décomposé par un excès d'acide chlorhydrique à chaud fournit l'acide 4 éthoxy-phénylglyoxylique pur. On l'extrait par épuisement à l'éther ; la solution éthérée est additionnée, après forte concentration, d'un grand excès d'éther de pétrole ; l'acide en question cristallise après quelques instants sous forme de tables transparentes et incolores.

Il est peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans le benzène et le toluène et très difficilement dans la ligroïne bouillante.

Il s'altère à l'air, jaunit légèrement et prend l'odeur de l'aldéhyde correspondante. Cet acide cristallise d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole en tables renfermant de l'eau de cristallisation qui s'élimine sous siccateur à H_2SO_4. Le produit anhydre fond à 68°.

ANALYSE

1) 0gr,2182 de substance sèche ont donné 0gr,4976 de CO_2 et 0gr,1040 de H_2O.

2) 0gr,2304 de substance sèche ont donné 0gr,5250 de CO_2 et 0gr,1123 de H_2O.

	Calculé pour $C_{10}H_{10}O_4 = 194$	Trouvé
C %	61,85	62,19 ; 62,14
H %	5,15	5,29 ; 5,41

L'acide 4 éthoxy-phénylglyoxylique donne un sel de potassium caractéristique, peu soluble dans l'eau d'où il se dépose en paillettes brillantes à éclat nacré. Sa solubilité dans l'alcool bouillant et son insolubilité presque totale à froid dans le même dissolvant permettent de le purifier très commodément. Malgré ce procédé de purification le sel pré-

paré répand une odeur très prononcée d'aldéhyde p-éthoxybenzoïque.

DOSAGE DE POTASSIUM

Poids de substance : 0gr,4240
Poids de K_2SO_4 : 0gr,1605

	Calculé pour $C_{10}H_9O_4K = 232,17$	Trouvé
K %	16,84	16,99

L'aldéhyde 4 éthoxybenzoïque qu'on en retire facilement par traitement à la diméthylparatoluidine constitue un liquide jaunâtre bouillant à 252-253° sous 748 m/m et possédant une odeur d'aubépine très agréable.

Oxydation de l'acide phényltartronique.

Acide phénylglyoxylique

Proportions employées :

30 gr. d'éther phényltartronique (1).
23 gr. de potasse à 15 %.
78 gr. d'acide chlorhydrique concentré dilué de 78 gr. d'eau.
100 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 300 gr. d'eau.

Après 2-3 heures de chauffe on refroidit la liqueur et essore le chlorure cuivreux formé. L'acide phénylglyoxylique est extrait par l'éther ; le résidu que laisse l'éther par évaporation est dissous dans une solution de carbonate de potasse ; la solution carbonique est acidulée par l'acide acétique, portée à l'ébullition et additionnée d'une solution de chlorure de baryum. Par refroidissement le phénylglyoxylate de baryum se précipite en feuillets blancs brillants, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Le rendement en sel pur dépasse 70 % de la théorie.

(1) Nous avons préparé cet éther par condensation de l'éther mésoxalique avec le benzène en présence de H_2SO_4 concentré, suivant les indications données par M. Esteva. Thèse de doctorat, loc. cit.

ANALYSE

Poids de substance : 0gr,6778
Poids de $BaSO_4$: 0gr,3638

	Calculé pour $C_{16}H_{10}O_6Ba = 435,45$	Trouvé
Ba %	31,55	31,58

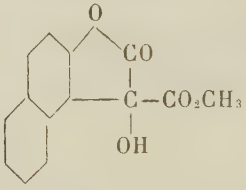
Le sel de baryum, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide libre, sous forme d'une huile qui prend difficilement la structure cristalline. Cependant, on parvient à l'obtenir en aiguilles incolores, déliquescentes, fusibles à 65°, par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne. Chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, il perd une molécule d'oxyde de carbone ; la solution sulfurique versée dans l'eau donne un précipité d'acide benzoïque qui, purifié et séché, nous a donné comme point de fusion 121°,5.

L'acide phénylglyoxylique étant parfaitement connu, nous avons jugé inutile d'en faire la bibliographie.

Condensation des éthers mésoxaliques avec le β-naphtol.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le β-naphtol.

2 céto-3 oxy-β naphto-2-3 dihydro-α-furfurane-3-carbonate de méthyle



On prépare une solution de 120 gr. de chlorure de zinc anhydre dans 120 gr. d'acide acétique cristallisable et on ajoute à celle-ci 50 gr. de mésoxalate de méthyle.

D'autre part on dissout 43 gr. de β-naphtol dans 30 gr. d'acide acétique cristallisable en chauffant au bain-marie. On verse cette liqueur encore chaude dans la précédente ; le liquide obtenu, d'abord limpide, laisse bientôt déposer de nombreux cristaux jaunes. On laisse reposer pendant 1 à 2 jours, puis on étend le liquide de son volume d'eau ; on observe une forte odeur d'acétate de méthyle. Le précipité cristallin est essoré, lavé à l'eau et séché ; le rendement en produit ainsi obtenu atteint 92 % de la théorie.

On purifie ce composé par cristallisation dans l'acétone ; prismes incolores et transparents, fusibles à 176°, insolubles dans l'éther, solubles avec une coloration bleu-violacée dans l'acide sulfurique concentré.

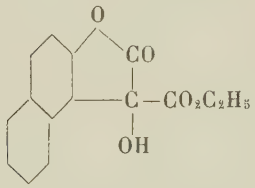
ANALYSE

0gr,2410 de substance ont donné 0gr,5754 de CO_2 et 0gr,0868 de H_2O.

	Calculé pour $C_{14}H_{10}O_5 = 258$	Trouvé
C %	65,11	65,11
H %	3,87	4,00

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le β-naphtol.

2 céto-3 oxy-β naphto-2-3 dihydro-α-furfurane-3-carbonate d'éthyle



Le mode opératoire est le même que dans le cas de l'éther méthylique.

Proportions employées :

104 gr. de chlorure de zinc anhydre et 104 gr. d'acide acétique cristallisable.

50 gr. de mésoxalate d'éthyle hydraté.

Dans cette liqueur on verse une solution encore chaude de 37 gr. de β-naphtol dans 26 gr. d'acide acétique cristallisable.

Le rendement en produit brut (essoré) est de 90 % de la théorie.

Ici encore on observe, lors de la dilution de la liqueur acétique, une forte odeur d'acétate d'éthyle.

Les cristaux essorés sont repris par l'éther et la solution éthérée, additionnée de ligroïne, laisse déposer le produit en gros prismes transparents, légèrement colorés en jaune. On peut les obtenir parfaitement incolorés par des cristallisations et des traitements répétés au noir animal. Point de fusion 127-128°

Ce produit se dissout dans H_2SO_4 concentré avec la coloration bleu-violacée, déjà signalée dans le cas précédent.

ANALYSE

0gr,3218 de substance ont donné 0gr,7802 de CO_2 et 0gr,1313 de H_2O

	Calculé pour $C_{15}H_{12}O_5 = 272$	Trouvé
C %	66,17	66,12
H %	4,41	4,53

Action des alcalis caustiques sur les éthers 2 céto-3 oxy-β-naphto-2-3 dihydro-α-furfurane-3-carboniques.

Tandis que les éthers oxyphényltartroniques précédents sans exception sont saponifiés par la potasse aqueuse en donnant les sels alcalins des acides tartroniques correspondants, les produits de condensations du β-naphtol avec les éthers mésoxaliques se conduisent vis-à-vis des alcalis d'une façon tout à fait imprévue.

En effet, la potasse aqueuse les décompose à chaud et même à froid en régénérant du β-naphtol ; mais à côté du β-naphtol il se forme toujours une faible quantité d'un produit jaune, présentant les caractères d'un acide glyoxylique.

L'expérience suivante peut servir d'exemple : on dissout une molécule gramme d'éther en question dans 4 molécules grammes de potasse à 15 % et on chauffe le tout pendant une demi-heure à trois quarts d'heure au bain-marie. La liqueur refroidie est acidulée ensuite par l'acide acétique, ce qui provoque un dégagement d'acide carbonique et la formation d'un précipité d'un blanc sale qu'on extrait par l'éther. La solution éthérée donne par évaporation un résidu huileux qui se prend en masse cristalline par refroidissement. Après purification par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient des feuillets nacrés présentant le point de fusion et les réactions caractéristiques du β-naphtol. La quantité de β-naphtol pur ainsi régénéré représente 60-70 % de la quantité théorique.

La solution aqueuse légèrement colorée est chauffée à nouveau au bain-marie en présence de noir animal et filtrée.

Le liquide jaune-pâle obtenu laisse déposer par addition d'acide chlorhydrique un précipité cristallin volumineux d'un jaune orangé ; on l'essore, le lave à l'eau et le sèche.

Ce produit est purifié par cristallisation dans le benzène ou le sulfure de carbone bouillant ; le premier dissolvant le laisse déposer en aiguilles jaunes, le second en cristaux rouges, fondant dans les deux cas vers 187° avec décomposition et solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge fuchsine ou rouge sang selon la concentration.

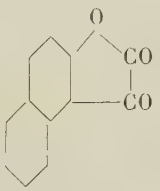
L'analyse faite sur ce produit nous a donné les chiffres suivants :

0gr,1856 de substance ont donné 0gr,4934 de CO_2 et 0gr,0534 de H_2O, d'où, en centièmes, trouvé : C, 72,50 ; H, 3,19.

Ces chiffres ne correspondent pas à la formule de l'acide tartronique, ni à celle de l'acide glycolique dont on pouvait prévoir la formation à la suite du dégagement d'acide carbonique observé au cours du traitement. Ils ne correspondent pas davantage à la formule d'un acide glyoxylique, mais ils concordent très exactement avec la formule d'un produit qui en dériverait par perte d'une molécule d'eau :

	Calculé pour $C_{12}H_6O_3 = 198$	Trouvé
C %	72,72	72,50
H %	3,03	3,19

Nous avons été ainsi conduits à penser que nous nous trouvons en présence de la lactone de constitution suivante :

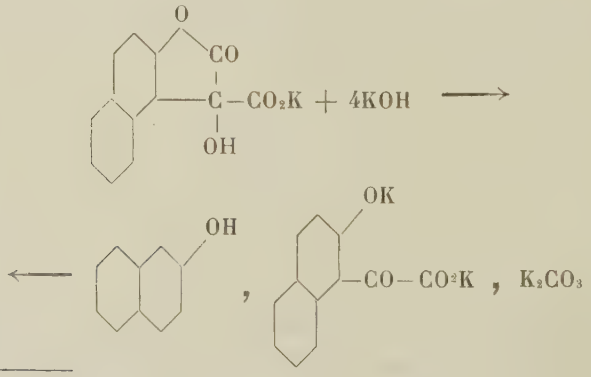


et de fait, les réactions du produit, sa coloration jaune orangée, son aptitude à donner comme l'isatine et les acides glyoxyliques la réaction de l'indophénine en présence d'acide

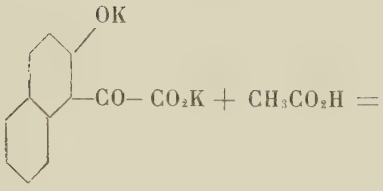
sulfurique et de benzène renfermant du thiophéne (1), son insolubilité à froid dans les carbonates alcalins et sa solubilité dans les alcalis caustiques en donnant des sels non décomposables par l'acide acétique, toutes les propriétés du produit, en un mot, concordent avec cette manière de formuler.

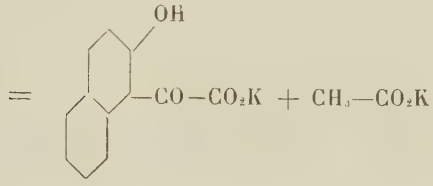
Pour pénétrer plus avant dans le mécanisme de cette réaction nous avons répété cette saponification en opérant complètement à l'abri de l'air, dans un courant d'hydrogène, mais ici encore nous avons obtenu la même lactone avec un égal rendement. Nous pouvons en conclure qu'elle ne doit pas sa formation à l'action oxydante de l'air sur le produit résultant de la saponification et nous sommes conduits à penser que l'oxydation qui lui donne naissance est accompagnée d'une réduction d'une autre portion de la molécule en vertu d'un mécanisme sur la nature duquel nous ne pouvons faire que des hypothèses.

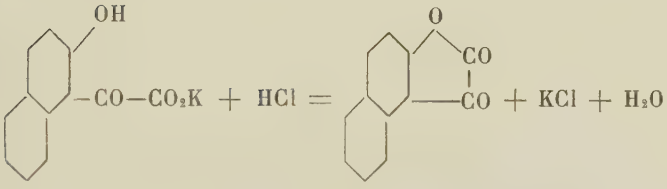
Ces expériences de saponification avaient été entreprises en vue d'établir la constitution du dérivé furfuranique primitif pour le transformer en dérivé de constitution déjà connue. Bien que nos tentatives aient échoué, nous nous croyons autorisés, par les nombreux exemples de condensation du β-naphtol déjà connus, à admettre que la fixation de l'éther mésoxalique s'effectue en α et en ortho vis-à-vis de l'hydroxyle phénolique et à considérer les formules de constitution suivantes comme étant de beaucoup les plus vraisemblables :



(1) Cette réaction présente son maximum de netteté si l'on opère avec une trace du produit.







Comme on le voit la forme lactonique de cet acide est la plus stable.

Vu et approuvé :
Nancy, le 17 juin 1911.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 17 juin 1911,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Les Azotures métalliques

Vu et approuvé :

Nancy, le 17 juin 1911,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 17 juin 1911,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR